18 Juin 1902
E. Tardy



Étude analytique

sur quelques Essences du genre anisique

par M. Tardy

Avant-Propos

Parmi les produits naturels que la Pharmacie, avant tout autre industrie, a retiré des plantes, les huiles essentielles, qui attestent si puissamment le chimisme vital, offrent au chimiste une source jamais tarie d'attrayantes études.
Elles ou leurs constituants ont fourni les éléments de travail à de nombreux savants, depuis l'avènement de la chimie organique: Laurent, Gerhardt, Cahours et tant d'autres se sont appliqué à l'analyse de certaines d'entre elles et notamment de celles qui sont l'objet de ce travail.
Mais à cette époque, on admettait encore cette classification empirique et peu précise «d'oléoptènes» et de «stéaroptènes»; on attachait une importance prépondérante à la portion la plus abondante; dans l'essence de citron, on ne considérait guère que le citrène, dans l'essence d'anis que l'anéthol. Et ces chimistes laissèrent ainsi dans l'ombre, volontairement ou non, des éléments qui, bien qu'en petite quantité, ont parfois une importance marquée, due, soit à l'intensité de leur parfum, soit à ce fait que leur présence (ainsi que nous le verrons pour la fenone) est spécifique de l'essence considérée.

Il est vrai qu'on avait à sa disposition des appareils et des moyens de rectification moins précis que maintenant. Mais surtout, ce qui est imparfait dans les travaux exécutés autrefois, c'est la marche

suivre.

Parmi les chimistes qui, plus récemment, se sont adonné à ce genre de recherches, Monsieur G. Bouchardat est le premier qui ait indiqué et suivi une méthode rationnelle pour la séparation des divers constituants des huiles essentielles. J'ai tenu à rappeler ce fait, non seulement pour lui exprimer en même temps ma gratitude pour les excellents conseils qu'il m'a donnés, mais parce que j'estime préciser ainsi un point de l'histoire de la chimie appliquée.

Méthode générale
pour l'analyse des huiles essentielles.

1°_ La première précaution à prendre consiste à partir d'une quantité considérable d'essence.
Ceci est d'une absolue nécessité pour le cas qui nous occupe: la proportion d'anéthol étant énorme par rapport à celle des autres principes

2°_ On prend des constantes physiques: densité, points de fusion ou de solidification, déviation polarimétrique.

3°_ On sépare par cristallisation, à la température ambiante ou par refroidissement, les substances solidifiables (stéaroptènes). Ce n'est là qu'une opération très imparfaite, le liquide (oléoptène) étant saturé des substances cristallisables, et le solide restant imprégné de la portion liquide. On purifie la partie solide par essorages, recristallisations, et on la traitera séparément en la dissolvant au besoin dans un véhicule approprié.

4°_ Recherche des acides et phénols libres. _ L'essence est agitée avec une solution aqueuse diluée de potasse. Après séparation, le liquide alcalin est traité par un excès d'acide sulfurique dilué. Les acides insolubles et les phénols sont ainsi mis en liberté, on les reprend par l'éther qui les abandonne par évaporation. On purifie les cristaux déposés par recristallisations. Les produits liquides sont

purifiés par distillations, ou combinaisons. Mais ici, la question perd sa généralité.
Le liquide aqueux acidulé, soumis à la distillation, fournit les acides volatils solubles dans l'eau. On peut les absorber par un alcali.

5° - Recherche des aldéhydes. - L'essence est ~~ag~~ ensuite agitée avec la solution concentrée de bisulfite de soude, afin d'enlever les aldéhydes. La proportion de bisulfite à employer est variable, on la détermine approximativement par un petit essai préliminaire. L'agitation doit être longue et répétée. Quand le précipité est très abondant, il y a avantage à diluer l'essence au moyen d'éther. On sépare le précipité formé par filtration et expression. (L'essorage à la trompe est généralement difficile et imparfait). Le précipité est de nouveau délayé dans de l'éther, puis essoré ; ce lavage est répété plusieurs fois jusqu'à obtention d'un produit parfaitement blanc.
Au lieu de bisulfite de soude, on peut employer le métabisulfite de potasse dont l'usage industriel est constant notamment pour le traitement des vins.
On en fait une solution concentrée qu'on agite avec l'essence. Il se forme au bout d'un temps variable un précipité qu'on traite de la même façon que celui obtenu avec le bisulfite de soude.

Mes essais m'ont montré que la combinaison du métabisulfite de potasse avec l'aldéhyde anisique se présente en paillettes micacées solubles dans l'eau froide sans décomposition, et même dans l'alcool à 60° ~~dont~~ d'où l'éther le précipite. Cette solubilité peut faciliter la purification ; la solution du composé aldéhydique est agitée avec de l'éther qui se sépare très bien en entraînant l'huile non combinée.
L'essence et les liquides éthérés de lavage des précipités sont réunis, on sépare avec soin la portion aqueuse qui contient souvent des composés aldéhydo-bisulfitiques en dissolution.

On délaye les précipités dans l'eau, on ajoute un excès de lessive de soude, on agite avec de l'éther qui dissout les aldéhydes mis en liberté. On sature également par la soude la solution bisulfitique en excès séparée de l'essence ; les aldéhydes sont dissous dans l'éther. Les solutions éthérées sont soumises

à des distillations fractionnées sous pression réduite ou à la pression atmosphérique s'il n'y a pas d'inconvénient.

6° — Recherche des Ethers. — Il s'agit de rechercher les acides combinés, les alcools devant se retrouver plus tard.

On lave l'essence à l'eau alcaline, puis à l'eau distillée ; on chasse l'éther qui avait été ajouté. Puis on chauffe à 100° au bain-marie en tubes ou matras scellés, ou bien au réfrigérant à reflux, l'essence avec un excès de potasse en solution alcoolique à 15 pour 100. Il est bon de s'assurer par un petit essai préliminaire de la présence d'éthers et de la quantité de potasse nécessaire. Après ce traitement, on précipite par l'eau, sépare l'essence par lavages éthérés et on la lave soigneusement à l'eau.

Les liquides aqueux alcalins sont réunis et traités par un excès d'acide sulfurique étendu. Les acides précipités sont séparés et purifiés. Les acides volatils solubles dans l'eau sont entraînés par distillation comme nous l'avons déjà vu pour la recherche des acides libres.

A titre d'essai, on peut faire ces opérations sur l'essence primitive. On prélève une quantité déterminée, on ajoute un excès de solution alcoolique de potasse titrée, on détermine la quantité d'acides libres, on effectue la saponification, un nouveau titrage donne la teneur totale en acides éthérifiés. La distillation des acides volatils fournit, en les absorbant par un alcali titré, la teneur en acides volatils éthérifiés.

7° — Distillations fractionnées. — L'essence ainsi séparée des aldéhydes, des acides et phénols libres, des acides combinés à l'état d'éthers, est soumise à la distillation fractionnée. Il est bon, par un essai préalable sur une petite quantité, de s'assurer que la distillation ~~fractionnée~~ à la pression atmosphérique n'altère pas le produit, altération qui se manifesterait par un dégagement de vapeur d'eau, ou des anomalies thermométriques. En cas d'altération on distillera sous pression réduite.

S'il n'y a pas d'altération, on distille à l'air libre. On utilise autant que possible les tubes de Le Bel et Henninger. On fractionne de 5 en 5 degrés et même à intervalles plus réduits. Un grand nombre de rectifications sont parfois nécessaires.

Quand on se croit près du résultat cherché, il est bon de prendre les poids des portions recueillies, ainsi que les déviations polarimétriques qu'elles produisent. Aux distillations ultérieures, on agit de même et on compare. Lorsqu'on n'observe plus de variations notables dans ces indications, on peut arrêter les fractionnements.

Quand le point d'ébullition devient supérieur à 230° (ou plus bas suivant les cas), on effectue généralement la distillation sous pression réduite même si on ne note pas de décomposition ; cela atténue les polymérisations que cause souvent une température trop élevée. On règle la distillation dans le vide sur des indications semblables (poids et pouvoirs rotatoires).
Entre temps, on fait des essais de solidification à température ambiante, ou réfrigérée, en amorçant au besoin par un cristal obtenu d'autre part. A chaque distillation on cherche ainsi à séparer le plus possible de produits cristallisables.

Par l'application rigoureuse de ces procédés, on arrive à diviser l'essence en un certain nombre de produits distincts, cristallisés ou liquides, qu'on purifie, s'il est besoin, en rectifiant ou faisant cristalliser séparément chacun d'eux, et sur lesquels on effectue ensuite les analyses élémentaires et les relations spéciales permettant l'identification de ces principes.

Parfois, il arrive que plusieurs corps ayant des points d'ébullition ou de cristallisation voisins, restent malgré tout le soin apporté aux fractionnements, mélangés si intimement, qu'on doit avoir recours à des réactions particulières s'exerçant sur l'un et non sur les autres pour les séparer. Nous en trouverons des exemples au cours de ce travail, mais ce sont là des cas particuliers qui ne sauraient entrer dans l'exposé général de la méthode suivie.

J'ai appliqué ces procédés à l'étude de cinq sortes d'huiles essentielles rentrant dans le groupe que je dénomme « le genre anisique » :

- Essence d'Anis de Russie
- Essence de Fenouil amer cultivé français
- Essence de Fenouil amer d'Algérie
- Essence de Fenouil amer de l'Etranger
- Essence de Badiane de Chine

Je décrirai successivement chacune de ces études. Au cours de cet exposé, j'aurai l'occasion de développer quelques connaissances nouvelles relatives à la fenone et à l'acétone anisique. Enfin, pour noter les analogies ou les dissemblances de deux essences d'origines botaniques très voisines, j'ai étudié l'essence de Badiane du Japon.

Les diverses essences analysées (sauf celle de Badiane du Japon que j'ai préparée moi-même) m'ont été fournies par M.M. Pillet et Denfert. On ne saurait en effet préparer soi-même une quantité suffisante des essences d'anis et de badiane dont l'anéthol constitue les 9/10. M. Pillet a eu l'obligeance de me faire essorer la majeure partie de l'anéthol de ces deux essences et de m'en délivrer l'oléoptène. Je tiens à l'en remercier ici, ses profondes connaissances scientifiques sont une garantie de l'authenticité et de la pureté des essences que j'ai étudiées.

Essence d'Anis de Russie

L'essence d'anis est connue depuis la plus haute antiquité. Elle fut étudiée successivement par de Saussure en 1820, Dumas en 1833, Laurent et Gerhardt (1842) Cahours (1841-42). Ce dernier identifia les stéaroptènes d'anis et de fenouil, dont le nom d'anéthol fut donné par Gerhardt. En 1895 (octobre) M.M. Schimmel et C°. dans leur bulletin mentionnèrent la présence du méthylchavicol, isomère liquide de l'anéthol. Dans le même temps, nous faisions, M. Bouchardat et moi une étude détaillée de cette essence, dont nous publiâmes les résultats au commencement de l'année 1896.

Dans l'essence analysée nous avions décelé :

un carbure terpilénique droit bouillant à 175-180°
un camphre liquide (camphre anisique) droit } bouillant à 190-192
de l'estragol (méthylchavicol) bouillant à 212-214
de l'anéthol (isoestragol) " " 231°
un sesquiterpène gauche distillant sous 6 centim de pression à 170-175°
de l'aldéhyde anisique bouillant à 248
de l'acétone anisique $C^{10}H^{12}O^2$ " " 260-265°
de l'acide anisique.

L'acétone anisique était un corps nouveau. Nous établîmes sa fonction chimique par son oxydation. ~~La~~

La mention du camphre anisique comme partie constituante de l'essence d'anis était nouvelle. Nous l'indiquions comme identique avec la fenchone de Wallach.

M. M. Schimmel et Cie (Bulletin d'avril 1896) mirent en doute l'existence normale de ce camphre dans l'essence d'anis, et prétendirent que notre essence n'était pas pure, mais souillée d'essence de fenouil. J'ai déjà dit qu'il était impossible de faire soi-même l'essence qu'on veut étudier : il faudrait distiller environ 600 Kgr. de fruits d'anis pour avoir 1500g d'oleoptène. On a donc forcément recours au commerce. Nous avions analysé une essence commerciale.

J'ai recommencé le travail sur une essence que m'a fournie et formellement garantie M. Pillet.
La déviation polarimétrique fut sous 10 cm d'épaisseur $\alpha_D = -3°24'$
Le traitement bisulfitique m'a fourni comme la première fois de l'aldéhyde et de l'acétone anisiques.
Le lavage alcalin fournit de l'acide anisique et des matières résineuses.
L'essai de saponification n'indique pas d'éthers.
La distillation fractionnée fournit :

un carbure terpilénique droit distillant à 170-175°
de l'estragol ---------------------- 214°
de l'anéthol ---------------------- 231°
un sesquiterpène ---------------------- 270-275

Mais je n'ai pas trouvé de fenone. Les portions 180-200° ont été redistillées et fractionnées de deux en deux degrés ; la portion 190-192 a toujours été décroissante, au point qu'il ne m'est plus resté suffisamment de matière pour en prendre le pouvoir rotatoire.
J'ai réuni les portions 188-195 et essayé la préparation de l'oxime ; je n'ai pas réussi.
Il ressort donc de cette nouvelle étude sur une essence, dont l'authenticité est certaine, que l'essence d'Anis pur ne contient pas de fenone. Mais ce n'est pas le cas dans le commerce, où elle est souvent additionnée de stéaroptène de fenouil. Lors de notre première étude, nous avions eu affaire à une de ces essences commerciales, en sorte que les observations de M. M. Schimmel étaient fondées.

Je reconnais du reste avec eux (1) que l'essence d'Anis pure est légèrement levogyre, et qu'une essence mêlée de stéaroptène de fenouil est dextrogyre (très légèrement, car la proportion de fenone y est toujours très faible).
D'autres chimistes ont travaillé déjà sur des essences mixtes. Quand Landolph découvrit son camphre anisique (Fenone), il croyait qu'il constituait un produit d'oxydation de l'anéthol par l'acide nitrique, tandis qu'il préexistait dans l'essence dont le stéaroptène avait été utilisé. Ce corps avait été alors été isolé par destruction et oxydation des autres constituants, la fenone étant, d'après nos recherches très stable et très difficilement oxydable dans ces conditions.

Essence de Fenouil

Le fenouil est une plante aussi anciennement connue que l'anis, et depuis que l'on fait des eaux distillées, on connaît son hydrolat et son huile essentielle.
Parmi les nombreuses relations auxquelles ce produit a donné lieu, je négligerai les écrits des alchimistes et des anciens apothicaires.
Je tiens seulement à citer Buchner (2) qui mentionna le premier le camphre de fenouil. Sous ce nom impropre, il désignait le stéaroptène, que Blanchet et Sell en 1833, puis Cahours en 1842 identifièrent avec le stéaroptène d'anis auquel Gerhardt avait donné le nom d'anéthol.
Wallach y décela la Fenchone, dont il fit l'étude, et que, nous l'avons vu, Landolph y avait, sans le savoir, découvert avant lui, sous le nom de camphre anisique.
La culture du fenouil est universellement répandue. Elle est cependant principalement localisée dans la région méditerranéenne et dans l'Europe centrale. Les pays qui fournissent surtout l'essence de fenouil sont: le Midi de la France, l'Algérie (frontière du Maroc), la Moravie, la Galicie, la Roumanie, la Macédoine et le Sud de la Russie. Les essences de ces diverses origines ne sont pas toutes préparées avec le même soin. C'est ainsi qu'en France, on ne distille que les fruits.

(1) Bericht von Schimmel (1897)
(2) Buchner - Repert. für Pharmac. 15 (1823) 163

En Galicie, en Russie, on distille parfois la plante entière (graine et paille). Et puis, les distillations faites par des paysans ne sont pas entourées partout de toutes les précautions nécessaires. Il en résulte des produits de compositions très diverses, sinon au point de vue qualitatif, du moins quantitativement.
J'ai étudié trois sortes commerciales d'essence de fenouil.

I Essence de Fenouil amer cultivé français.

Cette essence provient du Midi de la France, elle a été distillée à Grasse spécialement pour être étudiée.
La quantité mise en œuvre a été de 5 kilogr. C'est un liquide mobile, de couleur ambrée, d'odeur térébenthinée, de saveur anisée.
La densité à 0° a été trouvée égale à 1,007, la déviation polarimétrique fut, sous une épaisseur de 10 cm, $\alpha_D = + 18° 20'$. La réfrigération par le chlorure de méthyle n'amène pas la solidification.

J'ai d'abord lavé l'essence avec une solution aqueuse de potasse, puis à l'eau distillée. Les eaux de lavage traitées par l'acide chlorhydrique m'ont fourni de l'acide anisique.
Le traitement bisulfitique de l'essence m'a donné un abondant précipité. Ce précipité lavé à l'éther, essoré et décomposé par la potasse a abandonné un liquide huileux, qui après lavage, fut soumis à des distillations fractionnées.

Il s'est divisé de la façon suivante :

Avant	243°	1g.5
De	243°-246°	5g
"	246°-250°	35g
"	250°-255°	8g.5
	255°-260°	12g.
	260°-265	17g.
	265°-270	5g.

A 270°-280°, il distille un produit qui se prend en une masse butyreuse dans laquelle on remarque une multitude de cristaux pailletés. Ces cristaux, presque insolubles dans l'éther, ont été séparés par ce véhicule du liquide qui les imprégnait.

Je les ai fait recristalliser dans le chloroforme. J'ai ainsi obtenu des paillettes blanches très brillantes, fondant à 213°. L'analyse élémentaire donne la composition suivante :

	1ère Analyse	2ème Analyse	Théorie pour $C^{20}H^{22}O^3$
Carbone %	76.96	76.27	77.4
Hydrogène "	6.76	7.51	7.09
Oxygène "	16.28	16.22	15.5

Ce corps ne se combine ni aux acides ni aux alcalis

Dans l'essence d'anis, nous avions trouvé dans les mêmes conditions des paillettes fondant à 210°, mais en si petite quantité que nous ne les avions même pas mentionnées.

La formule $C^{13}H^{14}O^2$ semble s'appliquer également bien. Mais à l'oxydation par le permanganate, on obtient de l'acide acétique, et de l'acide anisique, ce qui s'accorde mieux avec la formule $C^{20}H^{22}O^3$. Ce corps serait alors le résultat de l'union de deux molécules d'acétone anisique $C^{10}H^{12}O^2$ avec élimination d'une molécule d'eau. Cela doit cependant s'admettre sous réserve : je n'avais pas suffisamment de produit pour en faire une étude plus complète.

La portion 246-250 présente la composition et les propriétés de l'aldéhyde anisique $C^8H^8O^2$. Je n'insiste pas.

La portion 260-265 présente la composition suivante :

C. 72,79 H. 7,16 O. 20 %

L'oxydation par le permanganate de potasse fournit de l'acide acétique et un acide cristallisé dont les propriétés sont celles de l'acide anisique.

Point de fusion = 183° Poids moléculaire = 152,9.

Cette portion est donc identique à celle que nous avons mentionnée dans l'essence d'anis et que nous avons appelée acétone anisique. Ce corps semble répondre à la formule

$$C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ CH^2-CO-CH^3 \end{cases}$$

Le résidu de la distillation de ces portions aldéhydiques est en partie soluble dans la potasse. Le traitement par un acide met en liberté de l'acide anisique. Après le traitement bisulfitique, la portion huileuse non combinée fut lavée par un alcali, puis à l'eau.

La recherche des éthers ne donna pas de résultat.

L'essence fut alors soumise à la distillation fractionnée sous la pression atmosphérique jusqu'à 235°. J'ai fait vingt rectifications.

A chacune de ces distillations les portions 182-205 étaient réfrigérées dans une éprouvette tubulée inférieurement dont le corps était entouré d'un manchon contenant du chlorure de méthyle, et la tubulure fixée à un récipient dans lequel une trompe aspirait les liquides non solidifiés.

Je séparai ainsi la fenone.

De même, mais à la température ordinaire, les portions 228-235 abandonnèrent l'anéthol.

Voici les poids respectifs des diverses portions, et leurs déviations polarimétriques sous une épaisseur de 5 cm.

Temp.	α_D après 16 distil.	α_D après 20 dist.	Poids	Temp.	α_D ap. 16 D.	α_D ap. 20 d	Poids
150-155	+ 18°44'	18.50	25 g	192-195	27°	25°10	21 g
155-157	19.10	18.48	65	195-200	23°30	24°14	6
157-160	18.18	17.52	12	200-205	19°40'	17 40	10
160-165	18°08	17 24	10	205-210	9 50	10 25	16
165-170	19°52	18 12	11	210-213	3 40	3.16	55
170-173	20°50	19°16	14	213-215	2	2	235
173-175	23°48	23°12'	30	215-217	2°30	2 18	48
175-176	25°30	24°56	92	217-220	2 50	3° 8	22
176-177	26°12'	24 48	325	220-225	3 16	3°38	23
177-179	24 50	21 40	72	225-228	3 20	3°20	24
179-182	22 16	16 10	25	228-230	2 58	2°50	28
182-185	21° 8'	20 6	23	230-231	2 36	2°36	30
185-188	22 26	21 52	15	231-232	2 30	2°30	58
188-190	24 42	23 40	19	232-235	1	1	20
190-192	26 50	25	10				

A ces poids, il faut ajouter :

Fenone	270 g	retirée des portions	182° - 200°
Anéthol	205 g	retiré " "	230° - 235°

La portion 155° - 157° présente les propriétés physiques du térébenthène. Sa composition centésimale est celle de ce corps.

Traitée par un courant de gaz chlorhydrique sec, elle donne des cristaux de monochlorhydrate dont la déviation polarimétrique est $\alpha_D = + 31° 20'$

Portion 176°-177° — L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

	1ère analyse	2e analyse	Théorie $C^{10}H^{14}$	Théorie $C^{10}H^{16}$
Carbone	88.6	89.1	88.23	89.5
Hydrogène	11.2	11.1	11.7	11.5

%

La déviation polarimétrique + 24° 48' sous 5 centimètres est à peu près la moitié de celle du citrène.

J'ai traité 125 g de cette portion par un courant de gaz chlorhydrique sec. L'augmentation de poids après saturation a été de 35 g. soit environ la moitié de ce qu'aurait absorbé du terpilène pur.

Le produit de l'action de l'acide chlorhydrique a été distillé sous pression réduite à 2 centim de mercure, et s'est subdivisé en deux portions passant, l'une à 85°-90°, l'autre à 130°- 135°. Cette dernière cristallise en paillettes nacrées que j'ai pu identifier au dichlorhydrate de terpilène.

La première, rectifiée sous la pression atmosphérique distille à 175°. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire. C'est du cymène que j'ai pu convertir en acide sulfocyménique et en sulfocyménate de baryte bien cristallisé.

Il est probable que le carbure actif est le phellandrène ; si je n'ai pas obtenu, par la réaction de Cahours, des cristaux de nitrite de phellandrène, je crois devoir attribuer ce fait à la présence gênante du cymène.

Cette étude de l'essence de fenouil ayant déjà été publiée (1) MM. Gildemeister et Hoffmann en ont fait la critique. (2) Je réfuterai plus loin leurs appréciations relatives à l'acétone anisique. Je ne leur réponds pour le moment qu'au sujet de la portion 176°- 177° qui nous occupe.

« Pour rendre admissible cette assertion, disent-ils, il aurait fallu fournir la preuve que le Cymol existait dans l'essence primitive et n'a pas été engendré par le traitement chlorhydrique ».

---

(1) Bull. Soc. Chimique de Paris III t.17 p.760 ; 1897

(2) Gildemeister et Hoffmann - Die aetherischen Oele - Berlin 1899 p. 740

Je croyais être allé au contraire au devant de cette objection en notant d'abord la faiblesse du pouvoir rotatoire, puis en remarquant ce fait plus concluant que l'absorption du gaz chlorhydrique est environ moitié de ce qu'elle devrait être si nous avions affaire à un hydrocarbure terpilénique pur. 13

Cette saturation chlorhydrique a été faite avec soin, en maintenant le mélange à basse température et faisant passer lentement le courant gazeux.

Il n'a jamais été publié, que je sache, et pour ma part, je n'ai jamais observé, bien que j'aie préparé maintes fois du dichlorhydrate, la formation du cymène aux dépens du carbure terpilénique. Au cours du présent travail, j'ai préparé les dichlorhydrates des portions correspondantes des cinq essences étudiées, et chaque fois l'absorption chlorhydrique a été sensiblement théorique.

Elle est même parfois supérieure en raison de la dissolution d'un excès de gaz non combiné.

La préexistence du cymène dans cette essence de fenouil ne saurait donc faire aucun doute.

Les portions 180-200° m'ont donné par réfrigération à -15° puis à 0°, environ 270g de produit que j'ai fait recristalliser à température moins basse. J'ai pu ainsi séparer environ 40g de cristaux essorés à +5° et ne fondant plus qu'à +7° 5. Leur déviation sous une épaisseur de 10cm est $\alpha_D = +60°20'$

La composition centésimale est:	C – 78.11	H – 10.8	O – 11
Théorie pour $C^{10}H^{16}O$	" 78,9	— 10,5	— 10,5

C'est la fenone ou fenchone, retirée, comme je l'ai déjà dit, par Landolph d'une essence d'anis, et étudiée depuis par Wallach.

Je reparlerai plus loin de ce produit en indiquant quelques réactions nouvelles.

La portion 213-215 est constituée par un liquide mobile, à odeur d'anéthol sans pouvoir rotatoire sensible. Celui qu'elle accuse est dû aux impuretés.

L'analyse élémentaire donne, en centièmes:

C — 80,85 H – 9,06 O — 10,09

C'est la composition de l'estragol (paraméthoxyallylbenzène) isomère de l'anéthol. L'oxydation de cette portion donne de l'acide anisique.

Chauffée à 100° pendant 24 heures avec 5 fois son poids de potasse alcoolique à 1/3, ainsi que l'a indiqué Grimaux pour l'essence d'estragon, elle se transforme en anéthol cristallisable

C'est donc de l'estragol.

Par ordre de distillation, nous trouvons ensuite l'anéthol, sur lequel je n'insiste pas.
Les portions distillant au-dessus de 235° ont été rectifiées sous pression réduite à 4 centimètres. J'ai obtenu des produits distillant à 170 - 190° exempts de pouvoir rotatoire, et composés en majeure partie d'aldéhydes, soit que ces corps aient échappé au premier traitement bisulfitique, soit qu'ils se soient formés par oxydation au cours des rectifications.
Les résidus de distillation sont très abondants, résineux. Cela tient à ce que l'essence était de préparation déjà un peu ancienne, ce qui a dû amener la formation de produits de polymérisation.
Ces résidus contiennent de l'acide anisique qu'ils abandonnent à la potasse en solution aqueuse.
En résumé, l'essence de fenouil amer cultivé français contient:
un carbure monovalent (térébenthène ou pinène) dextrogyre,
un carbure inactif, le cymène
un carbure bivalent (phellandrène) dextrogyre
un camphre liquide, la fenone (fenchone de Wallach, camphre anisique de Landolph) dextrogyre
de l'estragol (paraméthoxyallylbenzène)
de l'anéthol (paraméthoxypropénylbenzène)
de l'aldéhyde anisique
de l'acétone anisique (paraméthoxyphénylacétone)
de l'acide anisique
et un corps cristallisé de formule $C^{20}H^{22}O^{3}$ (dérivé probablement de l'acétone anisique)

II Essence de Fenouil amer d'Algérie

Cette essence provient de Cheragas, petite ville située sur la frontière du Maroc.
C'est une huile ambrée, d'odeur térébenthinée, camphrée.
La densité à 0° est d = 0,991 - La déviation polarimétrique, très élevée, est, sous une épaisseur de 10 cm $\alpha_D = +62° 16'$
La recherche des acides, des aldéhydes, des éthers ne donne rien d'appréciable.
L'essence soumise à la distillation fractionnée s'est ainsi divisée.

Déviations sous 5 centim.

Temp.	α_D après 8 dist	α_D après 12 dist	Poids	Temp.	α_D ap. 8 dist	α_D ap. 12 D.	Poids
avant 150	+ 12.50	+ 10 20	12 g	188 - 190	+ 27° 50'	+ 27° 30'	87 g
150 - 153	} + 18	+ 18	20	190 - 192	26 36	25 6'	15
153 - 155		20 22	51	192 - 195	23 54	25 32	78
155 - 158	} + 24 40	21 32	170	195 - 200	24 24	23 4'	64
158 - 161		23 10	58	200 - 205	19 56	19 34	53
161 - 165	+ 33°26	28 10	62	205 - 210	11	14 12	41
165 - 170	+ 41°32	37 50	60	210 - 212	4 48	6° 6'	84
170 - 173	45 44	45 20	341	212 - 215	1 48	1° 36	846
173 - 175	46 54	45 56	442	215 - 218	48'	48'	495
175 - 177	42 40	46 38	1220	218 - 223	1° 54	1°	95
177 - 178	} 37 20	36 40	712	223 - 228	1° 40	1° 24	114
178 - 180		30 10	70	228 - 230	1° 8'	1° 30	32
180 - 185	32° 8'	28	132	230 - 232	1° 10'	1° 34	25
185 - 188	28 46	26 28	84	232 - 235	1° 32	2°	25

A ces poids, il faut ajouter :

1° 950 g de fenone { Densité = 0,962 ; α_D = + 59°.40' }

retirée par cristallisation des portions 190°-195° et ne fondant plus qu'à + 7°

2° environ 500 g d'anéthol cristallisé

Ainsi qu'on le voit, par les nombres ci-dessus, diverses portions accusent des produits définis.

La portion 155-158 est du pinène droit dont j'ai fait le monochlorhydrate pour lequel α_D = + 28°.

Les portions 170 - 180, très abondantes, dont la majeure partie passe entre 175 et 177° sont constituées par un hydrocarbure terpilénique donnant par absorption de gaz chlorhydrique à froid un dichlorhydrate cristallisé fusible à 49°. 20 gr. de la portion 175 - 177° traités ainsi ont absorbé environ 10 gr. d'HCl c'est-à-dire sensiblement la quantité théorique.

J'ai tenu à noter cela pour faire remarquer qu'il n'y a pas eu formation de cymène comme l'ont insinué MM. Gildemeister et Hoffmann à propos de mon analyse de l'essence de fenouil de France. Notons aussi que le pouvoir rotatoire de cette portion est sensiblement le double de celui trouvé pour la portion correspondante de l'essence de fenouil français. Nous avons donc affaire à un terpilène pur ; ce carbure est du phellandrène, j'en ai fait le dérivé nitrosé qui fond à 102°. Je n'insiste pas sur la présence de la fenone et de l'anéthol retiré des portions suivantes.

La proportion de fenone par rapport à celle d'hydrocarbure
est à peu près la même que dans l'essence de fenouil de France.
Entre 210° et 220°, plus exactement à 212°-215°, passe de l'<u>estragol</u> dont l'identification fut facilement faite par la méthode de Grimaux.

La proportion d'estragol est beaucoup plus considérable que dans l'essence de fenouil de France. Ce fait présente quelque intérêt : le climat influe peut-être sur la formation des composés allyliques ou propényliques dans les plantes.

Les portions 210°-230° accusent un léger pouvoir rotatoire. Il ne semble cependant pas y avoir là d'autre corps défini. La déviation polarimétrique s'accentue parce que ces portions abandonnent de l'anéthol à chaque distillation, et s'enrichissent en produits actifs. Il serait superflu de pousser plus loin la purification.

Au-dessus de 235° la distillation fractionnée fut faite sous pression réduite à 3cm de mercure.

Voici les poids et les déviations polarimétriques accusés par les diverses portions (sous 5cm)

Temperature	Deviation	Poids	Temp.	Deviat.	Poids
avant 155°	+2°28	12 gr	210-215	+4° 40'	42 gr
155-165	+0	10	215-220	+5° 10'	30
165-175	-1	9	220-225	+2° 40	40
175-180	-1° 20'	8	225-230	- 40'	23
180-185	- 20'	7	230-235	-3° 10'	23
185-190	0	7	235-240	-3° 20'	29
190-195	0	8	240-245	-2° 20	24
195-200	0	10	245-250	-2 30	19
200-205	0	11	250-255	-2° 32	20
205-210	+1° 40'	39	255-260	-2 30	13

Ce tableau nous indique comme produits définis :

1° un corps passant à 175°-180° levogyre
L'analyse élémentaire de cette portion m'a conduit à la formule $(C^{10}H^{16})^n$
C'est un sesquiterpène

2° A 210°-215° passe un produit dextrogyre relativement abondant qui présente encore la composition $(C^{10}H^{16})^n$. C'est vraisemblablement du colophène. Je n'ai pas poussé plus loin les analyses, ni les

recherches d'identification sur ces divers corps qui sont des produits de polymérisation ne préexistant peut-être pas dans l'essence.
Les portions 185°-205° sont des mélanges dont l'inactivité polarimétrique est le résultat d'une compensation.
Les portions 180°-195° abandonnent des cristaux. Ceux-ci ont été recueillis et recristallisés dans l'éther d'où ils se séparent en prismes volumineux fondant à 138°_140°.
L'analyse élémentaire donne les résultats suivants:

		Théorie pour $C^{10}H^{16}O^2$	Théorie pour $C^{10}H^{14}O^2$
Carbone %	71.44	71.42	72.28
Hydrogène "	9.07	9.5	8.43
Oxygène "	19.49	19.08	19.29

J'ai cherché à identifier ce corps, malheureusement peu abondant. Il se dissout dans la potasse aqueuse, relativement peu à froid, rapidement à chaud. A froid sa dissolution s'accompagne d'un léger échauffement. La solution d'abord peu foncée acquiert une coloration rouge foncé, surtout si on opère à chaud. En même temps, il se manifeste une odeur forte et légèrement piquante qui rappelle très nettement le thymol. La solution potassique, saturée par un acide, précipite. Le mélange agité avec de l'éther fournit une solution éthérée, qui, par évaporation abandonne des cristaux fondant à 184°
Le corps initial traité par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré donne une belle coloration vert foncé. L'oxydation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, s'accompagne d'une odeur thymique manifeste.
N'ayant pas assez de produit pour reprendre sur de plus grandes quantités ces réactions, j'ai cherché dans la littérature quels corps sont indiqués comme les fournissant.
L'ensemble de ces caractères semble répondre à la thymohydroquinone $C^{10}H^{12}(OH)_2$ qui fond à 145°, bout à 290°, ce qui concorde assez avec mon produit. Par oxydation, elle donne la thymoquinone. La coloration verte produite par l'acide sulfurique concentré serait analogue à la coloration verte de la quinhydrone que fournit le même traitement sur l'hydroquinone.
Les cristaux fusibles à 184° produits par l'action de la potasse à chaud correspondent à l'oxythymoquinone $C^{10}H^{11}(OH)O^2$ qui se produit par l'action de la potasse sur la monobromoquinone $C^{10}H^{11}BrO^2$ et dont le point de fusion annoncé est 187°.

Comme dernier renseignement, j'ai cherché alors si mon produit possédait les propriétés réductrices de la thymohydroquinone. J'ai obtenu un abondant précipité rouge avec la liqueur de Fehling, et une réduction du nitrate d'argent.
Je crois donc pouvoir avancer que les cristaux recueillis dans les portions 180°-195° de cette essence sont de la thymohydroquinone.
L'essence de fenouil amer d'Algérie contient donc :

un carbure térébenthénique (pinène) dextrogyre,
un carbure terpilénique (phellandrène) dextrogyre,
de la fenone droite,
de l'estragol,
de l'anéthol,
des carbures polymérisés (sesquiterpène gauche) (diterpène droit)
et un corps cristallisé $C^{10}H^{14}O^2$, qui est vraisemblablement de la thymohydroquinone.

III. Essence de fenouil amer étranger.

Sous cette dénomination commerciale, j'ai eu une essence de la Galicie, son lieu d'origine est Czernovitz.
J'en ai mis en œuvre environ dix kilogrammes.
C'est un liquide mobile, d'odeur camphrée rappelant certaines essences de menthe, de saveur anisée, de couleur presque nulle.
Refroidie à -18° par le chlorure de méthyle, elle donne quelques cristaux.
La déviation polarimétrique est de +39°52' sous une épaisseur de 10cm.
Le lavage alcalin ne fournit pas d'acide.
Le traitement bisulfitique ne donne pas d'aldéhydes.
La distillation fractionnée a donné les résultats suivants après dix rectifications, sauf pour les portions 183-200° qui sont le résultat d'un nombre plus grand de distillations, ces portions ayant été reprises séparément pour l'extraction et la purification de la fenone ; par contre, j'ai jugé inutile, de pousser plus loin la purification des autres portions, non plus que d'effectuer le fractionnement du résidu, mélange presque solide, de produits polymérisés.

Tempʳᵉ	Déviation l=5cm	Poids	Temp.	Déviat. l=5cm	Poids
155-160	+19° 10	72 g	189-192°	+21° 40	73 g
160-165	+18 50	47	192-195	27	168
165-170	17 24	88	195-200	23° 30	90
170-173	16 18	80	200-205	17° 16	55
173-175	15 26	75	205-210	12° 6'	42
175-178	15 40	440	210-213	8° 20	23
178-183	17 55	180	213-215	6	42
183-185	19 20	88	215-218	5	37
185-186	21	59	218-223	2 40	62
186-187	23 20	49	223-228	+1 36	220
187-188	24 40	60	228-230	0 54'	108
188-189	26 30	77	230-232	0 28'	43

A ces poids il faut ajouter:
365 g Fenone impure solide à -13°. — Déviation = +28° 44' sous 5 cent.
+ 3.450 Fenone pure cristallisée à +8°.5 : α_D = +63° 2' sous l=10 cent.
+ 1.250 Anéthol ouvert
et 600 g environ résidu visqueux

Les résultats ci-dessus nous montrent:

1° un carbure térébenthénique dextrogyre,

2° un hydrocarbure terpilénique (Phellandrène) dextrogyre.
Il est à remarquer que le pouvoir rotatoire est plus faible que celui de la portion correspondante de l'essence de fenouil d'Algérie.

3° de la fenone droite, en proportion énorme, presque la moitié de l'essence brute.

4° de l'estragol dont la quantité est aussi faible que celle de la fenone est considérable.

5° de l'anéthol en proportion relativement faible.

Cela n'a rien d'étonnant, car les essences de fenouil de cette origine sont généralement privées de leur stéaroptène qui est utilisé, ainsi que nous l'avons vu pour la falsification de l'essence d'anis. Il en résulte un enrichissement en fenone. Remarquons cependant que cela n'est pas la seule raison de l'abondance de la fenone dans cette essence. La véritable cause est toute naturelle.

Si donc nous comparons les trois essences de fenouil dont j'ai fait l'étude, nous remarquons que la teneur en fenone, principe fondamental, est beaucoup plus grande dans l'essence de Galicie que dans celles de

Persoz[1] reconnut l'identité de l'acide anisique et de l'acide obtenu la France méridionale ou de l'Algérie.

La proportion d'estragol, considérable dans l'essence d'Algérie, atténuée dans l'essence française, est très faible dans l'essence de Galicie.

Les quantités d'hydrocarbures sont corrélatives de celles d'estragol dans ces mêmes essences.

L'influence géographique semble donc se manifester par une augmentation de la proportion d'estragol et d'hydrocarbures dans les climats plus chauds, et par une diminution de ces mêmes principes accompagnée d'une richesse plus grande en fenone pour les régions de température plus froide.

Essence de Badiane de Chine.

La badiane de Chine, appelée jadis anis de Chine, fenouil de Chine en raison de la similitude d'odeurs, est le fruit d'un Illicium (Magnoliacées). Il y eut longtemps confusion : on l'attribua à l'Illicium religiosum, à l'Illicium anisatum, et c'est tout récemment qu'on reconnut comme seule exacte cette dernière origine à laquelle M. Hooker[1] proposa de donner le nom d'Illicium verum.

L'Illicium anisatum est un grand arbre qui croît surtout dans la Chine méridionale (Province de Kouang-Si) et au Tonkin dans la région de Langson.

La distillation de l'essence, encore primitive en Chine, est plus soignée dans notre colonie. Cette production y est particulièrement encouragée.

Aussi l'essence tonkinoise est-elle plus estimée. Le principal marché est Haïphong.

L'étude chimique de cette essence fut abordée par plusieurs savants : Cahours[2] identifia le stéaroptène de la badiane avec ceux de l'anis et du fenouil (anéthol)

(1) Botanical Magazine (July 1888)

(2) Compt. Rendus 12 (1841) 1213

Persoz[1] reconnut l'identité de l'acide anisique et de l'acide obtenu par oxydation chromique du stéaroptène de badiane.
En 1891 Oswald[2] étudia les autres constituants et mentionna la présence du safrol.
Dans leurs bulletins d'avril 1893 et d'octobre 1895, Schimmel et C° identifièrent deux carbures terpéniques et exposèrent la probabilité de la présence de l'estragol (méthylchavicol).
J'ai repris l'étude détaillée de cette essence, surtout pour rechercher en quoi elle diffère des essences d'anis et de fenouil.
J'ai employé une essence d'origine certaine, privée par essorage de la majeure partie de son anéthol. J'ai ainsi opéré sur environ 4 kilogrs. d'oléoptène.
La déviation polarimétrique était, sous l'épaisseur de 10cm $\alpha_D = -3°15'$
Remarquons que l'oléoptène d'anis qui avait été retiré par essorage dans les mêmes conditions avait à peu près le même pouvoir rotatoire.
Le lavage alcalin de l'essence enlève deux substances : l'une cristallise en longs prismes fusibles à 183°, c'est de l'acide anisique ; l'autre se dépose en paillettes micacées, très peu abondantes. J'en ai pris le point de fusion = 64° ; ces données concordent avec les caractères donnés par Schimmel pour l'éther éthylique de l'hydroquinone qu'ils ont trouvé dans cette essence ; j'avais trop peu de produit pour contrôler davantage.
Le traitement bisulfitique donne un abondant précipité qui fournit par décomposition un liquide que la distillation fractionne ainsi :

avant 244°	6 grammes
244° - 249°	56
249° - 254°	10
254° - 258°	5
258° - 261°	9
261° - 265°	22
265° - 270°	8

(1) Compt. Rendus. 13 (1841) 433

(2) Oswald - Archiv. der Pharm. 229 (1891) 86

Au-dessus de 270° passe un liquide épais se prenant en masse par refroidissement, avec formation de cristaux pailletés. Ces cristaux fusibles à 212° sont identiques à ceux trouvés dans les essences d'anis et de fenouil. Ils sont ici peu abondants.
La portion 244°-249° présente à l'analyse la composition de l'aldéhyde anisique $C^8H^8O^2$. Oxydée par l'oxyde d'argent humide, en milieu alcalin, elle fournit un acide cristallisant en superbes prismes allongés, fusibles à 183°.
La portion 261°-265° possède la composition de l'acétone anisique $C^{10}H^{12}O^2$. Elle donne les mêmes produits d'oxydation.
La recherche des éthers dans l'essence séparée du bisulfite n'indique rien.
La distillation fractionnée a divisé l'essence de la façon suivante, après douze rectifications :

Temperature	Déviation l = 5 c.	Poids	Temperature	Déviation l = 5 c.	Poids
avant 150°	+ 5° 30	5 g	192 - 195	− 0 10'	5 g
150 - 155	+ 8 50	3	195 - 200	+ 0 32	5.5
155 - 158	+ 10 50	12	200 - 205	+ 1° 4'	6.5
158 - 160	+ 10 30	7.5	205 - 210	+ 1° 18'	8
160 - 165	+ 7 36	17	210 - 213	+ 1° 38'	10
165 - 170	+ 1 52	26	213 - 217	+ 1° 8'	24
170 - 174	− 4 38	40	217 - 220	+ 0 40'	14.5
174 - 177	− 10 44	682	220 - 225	+ 0 16'	62
177 - 180	− 10 10	78	225 - 228	+ 0 10	145
180 - 185	− 5 38	20	228 - 230	+ 0 6'	78
185 - 189	− 1 20'	11	230 - 235	− 0 4	40
189 - 192	− 0 36	5			

Les dernières portions avaient, au fur et à mesure, été privées de l'anéthol cristallisant spontanément. C'est pourquoi la portion 225°-228°, ne se solidifiant pas, est plus volumineuse que les portions suivantes.
La portion 155°-158° est du <u>pinène</u> - Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +21°\ 40'$. Il a été d'ailleurs identifié par M.M. Schimmel et C° qui donnent $\alpha_D = +21°\ 30'$. La coïncidence est parfaite.
La portion 174°-177° est constituée par un carbure terpilénique. Traitée par un courant de gaz chlorhydrique sec, elle donne un dichlorhydrate fusible à 49°. L'absorption de l'acide chlorhydrique est sensiblement conforme à la théorie.

M.M. Schimmel et Cie ont identifié ce carbure au phellandrène. Le nitrite fond à 102°.
Ils indiquent une déviation polarimétrique $\alpha_D = -5°40'$. J'obtiens un résultat beaucoup plus fort $\alpha_D = -21°28'$. Mais il n'y a pas à discuter sur un pouvoir rotatoire ; nous avons vu à propos des essences de fenouil, de grandes différences pour ce même carbure.
Les portions 189°-195° qui contiendraient la fenone s'il y en avait, sont, on le voit, très peu abondantes et inactives sur la lumière polarisée. Il n'y a donc pas de fenone.
Les portions 200°-220° comprennent un maximum quantitatif et un maximum de pouvoir rotatoire. La déviation, quoique très faible, devient positive, elle ne peut donc pas être produite par du lévophellandrène en voie de séparation. M.M. Schimmel ont avancé la présence de l'estragol ; cela n'expliquerait pas plus l'existence du pouvoir rotatoire. — J'ai effectué sur ces liquides de nouvelles rectifications, et j'ai été frappé par l'odeur de muguet ou de lilas blanc que présentaient les différentes portions.
L'analyse élémentaire effectuée sur la portion 213°-217° n'indique rien de précis.

	Carbone	Hydrogène	Oxygène	
Portion 213°-217°	78.6	9.93	11.47	
Théorie pour $C^{10}H^{12}O$	81.08	8.10	10.82	%
------ $C^{10}H^{18}O$	77.9	11.68	10.42	
------ $C^{10}H^{16}O$	78.9	10.5	10.6	

Ainsi, la formule qui s'adapte le mieux à l'analyse est celle du camphre, et cela pourrait prêter à confusion, puisque le camphre bout vers 210°.
Il est cependant plus vraisemblable que nous avons affaire à un mélange d'estragol et de terpilénol contenant en outre un peu d'anéthol ; la présence de cet anéthol explique que ce soit la portion 210°-213° et non 217°-220° la plus active sur la lumière polarisée.
Pour séparer et identifier ces principes, je me suis adressé à deux sortes de réactions.

J'ai d'abord traité les liquides 200°-220° par l'anhydride acétique qui a converti le terpilénol en éther acétique.
Par distillations fractionnées dans le vide, j'ai séparé une grande partie de l'estragol dont le point d'ébullition n'avait pas varié. Les portions correspondant à cet estragol ont été traitées par le procédé Grimaux (chauffage à 100° pendant 24 heures avec trois volumes de potasse alcoolique au quart).
Cela a régénéré une petite quantité de terpilénol, et j'ai pu faire cristalliser de l'anéthol, ce qui atteste la présence de l'estragol dans l'essence primitive.
L'éther acétique du terpilénol a l'inconvénient de bouillir à peu près au même point que l'anéthol. La saponification des portions correspondant à cet éther m'a donc donné un mélange de terpilénol et d'anéthol que j'ai fractionné par distillations.
J'ai alors mélangé les portions correspondantes provenant de ces deux traitements, et après deux rectifications, j'ai chauffé séparément les deux groupes 210°-220°, 220°-228° avec de la potasse alcoolique (Procédé Grimaux).
J'ai rectifié de deux en deux degrés d'abord séparément, puis en mélangeant les portions correspondantes, et j'ai obtenu la division suivante :

Température	Poids	Déviation polarimétrique sous 10 cm
212°-214°	2.50	+2° 30'
214°-216°	3.50	+3° 50'
216°-218°	5	+3° 20'
218°-220°	2.50	+2° 38'
220°-222°	1.80	+2° 20'
222°-224°	2	+1° 40'

La plus grosse portion passe donc à 216°-218°. Les portions inférieures contiennent un peu de carbure préexistant, ou bien formé au cours des distillations par décomposition du terpilénol. Les portions supérieures sont des mélanges de terpilénol et d'anéthol.
On sait que le terpilénol est très difficilement cristallisable dès qu'il est mêlé à la moindre impureté ; aussi je n'ai pu

[illegible]
l'isoler cristallisé de la portion 216° - 218°. Elle se solidifie dans un bain de chlorure de méthyle traversé par un courant d'air, mais on ne peut rien isoler, puisque l'anéthol est à fortiori cristallisé dans ces conditions. J'ai conservé intacte la portion 216° - 218°. Son odeur est déjà caractéristique.

J'ai traité les portions 218° - 224° par un courant de gaz chlorhydrique sec, à froid. L'acide chlorhydrique fut absorbé, l'odeur complètement modifiée. A la distillation dans le vide, j'obtins un liquide passant à 130° - 135° sous 3 cm de mercure. La cristallisation est encore cependant impossible, car l'anéthol distille à peu près à la même température que le dichlorhydrate. La solidification se produit dans le chlorure de méthyle, mais la séparation ne peut pas s'effectuer.

Je crois, malgré cela pouvoir conclure à l'existence du terpilénol dans l'essence de badiane.

Les portions 228° - 235° abandonnent par cristallisation de l'anéthol que j'ai essoré, et sur lequel je n'insiste pas.

M. Oswald ayant avancé la présence du safrol, j'ai recherché ce corps dans les parties restées liquides après cristallisation de l'anéthol.

L'analyse élémentaire m'a donné exactement la composition de l'anéthol. Mais le safrol pouvant être en petite quantité, je me suis adressé à deux méthodes:

1° Suivant les indications de Grimaux, j'ai chauffé pendant 24h à 100° 40g de la portion 230° - 235° avec 80g de potasse et 200g d'alcool. Après précipitation, j'ai fractionné le produit par distillation. J'ai retrouvé l'anéthol intact, en grande quantité. Le safrol eût dû se transformer en isosafrol bouillant à 248°. - J'ai bien eu 2 à 3g de produit passant à cette température; mais ce produit oxydé par le permanganate m'a fourni uniquement de l'acide anisique fondant à 183°, La portion 245 - 250° se combinait du reste

avec le bisulfite de soude. C'était donc de l'aldéhyde anisique qui souillait probablement la portion 230°-235° d'où j'étais parti.

2° Suivant les indications de M. Bougault (1), j'ai traité 15g de la portion 230°-235° par 10g 80 d'oxyde jaune de mercure et 25g 40 d'iode, en présence d'alcool puis j'ai ajouté 10g. 8 d'oxyde mercurique. M. Bougault a démontré que dans ces conditions l'anéthol est transformé en aldéhydes, tandis que le safrol reste combiné avec de l'acide hypoiodeux. On précipite par une solution aqueuse d'iodure de potassium, puis on agite le liquide huileux avec du bisulfite de soude. Les aldéhydes se combinent, on les sépare, et le liquide huileux, non combiné, traité par le zinc et l'acide acétique régénère le safrol, qu'on précipite par l'eau, reprend par l'éther et distille. J'ai effectué cette série de réactions, et j'ai obtenu finalement un à deux grammes de liquide distillant à 230°. Une rectification prolongée n'était pas possible. J'ai oxydé ce produit par le permanganate et j'ai obtenu environ 1g d'acide anisique parfaitement cristallisé, fondant à 182°, et rien autre chose.

Le mélange 230°-235° d'où j'étais parti contenait probablement encore un peu d'estragol qui se comporte comme le safrol dans les réactions sus-indiquées, et que j'ai finalement retrouvé mélangé avec des produits polymérisés, peut-être aussi avec des aldéhydes échappés au traitement bisulfitique (mélange passant alors vers 230°).

En somme, aucun des deux procédés employés ne m'a montré la présence du safrol. Il est à remarquer que parmi les aldéhydes, je n'ai pas eu de pipéronal. Le lavage alcalin de l'essence, non plus que la recherche dans les produits supérieurs de distillation (qui fournissent de l'acide anisique) ne m'ont donné d'acide pipéronylique. Je conclus donc à l'absence du safrol.

Les résidus de distillation après 235° ont été ensuite rectifiés sous pression réduite à 4 cent. Ils se sont séparés en plusieurs portions, dont les plus abondantes passaient entre 160°-180°, et 200°-215°. Les premières de ces portions, redistillées sous la pression atmosphérique ont donné une partie principale bouillant à 270°-275°, de composition $(C^{10}H^{16})^n$. $\alpha_D = -5°$. C'est un sesquiterpène gauche.

(1) Bougault (Thèse Faculté des Sciences de Paris) (1901).

Je n'ai pas jugé utile de pousser plus loin l'étude des produits supérieurs, résultats de polymérisations.
Mêlée aux carbures dont je viens de parler, j'ai retrouvé une certaine quantité d'aldéhyde, et surtout d'acétone anisiques, échappés au traitement bisulfitique ou bien formés au cours des rectifications par oxydation de l'anéthol et de l'estragol.
Les portions passant sous pression réduite entre 175° et 200° laissent déposer des cristaux d'acide anisique, de formation analogue à celle des aldéhydes.
En résumé, l'essence de badiane de Chine que j'ai étudiée contenait:
un carbure térébenthénique - (Pinène) dextrogyre,
un carbure terpilénique (Phellandrène) lévogyre,
de l'estragol,
du terpilénol droit,
de l'anéthol,
un sesquiterpène gauche,
de l'aldéhyde anisique,
de l'acétone anisique,
de l'acide anisique,
une petite quantité d'un corps cristallisé de formule $C^{20}H^{22}O^{3}$
et une quantité également très faible d'éther éthylique de l'hydroquinone.
La présence du terpilénol me semble importante, quelque faible que soit la proportion, et c'est sans doute à ce corps, qui exhale une odeur d'autant plus fine qu'il est plus dilué, que l'essence de Badiane de Chine doit la suavité particulière de son parfum.

Essence de Badiane du Japon.

La badiane du Japon est le fruit d'un arbre, l'Illicium religiosum, appelé dans le pays Shikimi-no-ki (arbre de Shikimi). Kaempfer(1) nous en parle sous le nom de Skimmi, et nous dit que cette plante fut importée au Japon par les prêtres brahmanes; ceux-ci enseignent au peuple que la plante est agréable aux dieux, aussi la cultive-t-on surtout autour des temples. De là son nom d'Illicium religiosum. On lui attribua à tort pendant longtemps la badiane de Chine. L'aspect est cependant différent. Les carpelles de la badiane du Japon.

(1) Kaempfer - Amœnitates plantarum

ont des dimensions irrégulières de sorte que l'étoile n'a pas la symétrie 28
parfaite de la badiane de Chine. L'odeur est différente et rappelle
plutôt le cubèbe que l'anis.
Enfin, ses fruits ayant été importés en Europe vers 1884, aux lieu
place de badiane de Chine, il y eut des cas d'empoisonnement dûs à
leur emploi. Un double intérêt s'attache donc à l'étude des principes
volatils ou fixes de cette plante.
Un travail fut fait au Japon même, par Eykmann[1] en 1885. Il opéra
sur la plante fraîche. Il soumit les feuilles et fruits verts à la
distillation aqueuse, et étudia successivement l'huile essentielle et
l'extrait aqueux. Comme conclusions, il indique :

1° dans l'essence : de l'eugénol
du shikimène, hydrocarbure bouillant à 170°
du shikimol (safrol)

2° dans l'extrait : de l'acide shikimique
de l'acide protocatéchique
de la shikimipicrine $C^{10}H^{14}O^{3}$

J'ai pu, non sans difficultés, me procurer 20 kilogrs. de fruits
secs. Ces fruits ont été pulvérisés, puis lixiviés successivement
par l'éther de pétrole, l'alcool à 95° et l'eau distillée.
Chacun des liquides ainsi obtenu fut évaporé.
— Le produit de la lixiviation aqueuse ne donna guère que des
matières pectiques et gommeuses, précipitant par l'alcool, par
l'acétate de plomb etc. Ces précipités gélatineux donnent de l'acide
mucique par oxydation nitrique.
— Le produit de la lixiviation alcoolique se prend en masse
quand on évapore l'alcool. Cette masse, fortement colorée en vert
par de la chlorophylle a été lavée par l'éther de pétrole qui la
nettoie très bien.
Après plusieurs lavages et essorages, il m'est resté environ
deux kilogrammes d'une substance amorphe d'un blanc
jaunâtre. Elle a été épuisée de nouveau par des lavages chloroformiques.
Le chloroforme enlève de nombreuses substances : une partie de
l'extrait chloroformique est soluble dans l'éther. Cet éther
à son tour abandonne par agitation avec une solution alcaline

(1) Eijkmann - Rev. Trav. Chim. des Pays. Bas 1885 IV 32

une partie des substances qu'il avait dissoutes. La solution potassique saturée par un acide abandonne un corps cristallisant en belles aiguilles et colorant en vert le chlorure ferrique. C'est l'acide protocatéchique indiqué par M. Eykmann.
La solution éthérée contenant les principes non solubles dans les alcalis, fournit un extrait excessivement amer. C'est là que se trouve la shikimipicrine que M. Eykman indiqua mais n'étudia pas avec détail. C'est peut-être là aussi le principe actif.
Quant à la substance la plus abondante retirée des extraits alcooliques et purifiée comme je viens de l'indiquer, elle est amorphe, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau. C'est un acide qui se dissout dans les solutions aqueuses d'alcalis; ses sels sont précipités par l'alcool sous forme de magmas poisseux. C'est l'acide shikimique.
Malgré tout l'intérêt qui s'attache, d'une part à contrôler les observations de M. Eykmann sur l'acide shikimique dont il a fait une étude détaillée, d'autre part à étudier les divers autres produits, et à déceler, si possible, le principe toxique, je n'ai pas, pour le moment poussé plus loin les recherches sur ces points. Ce sera l'objet de travaux ultérieurs. Cela n'entrait du reste pas dans le cadre fixé pour la présente étude. Je me bornerai donc à détailler l'analyse des produits retirés dans la lixiviation par l'éther de pétrole.
Ces produits sont de deux ordres: huileux fixes, et volatils, plus une quantité relativement abondante de chlorophylle.
Les liquides ont été distillés au bain-marie pour chasser l'éther de pétrole, puis la partie volatile a été séparée des corps gras fixes par distillation sous pression réduite.
Le liquide retiré, distillant sous pression de 4 cm de mercure, entre 80° et 200° offre cette particularité qu'il est très peu abondant. M.M. Schimmel (Bulletin d'octobre 1896) indiquent 1% comme rendement de ces fruits en essence, mais ne disent pas s'il s'agit des fruits secs ou frais. J'en suis donc réduit aux suppositions. Une partie de l'essence s'est-elle volatilisée ou résinifiée par la dessication et la conservation ? C'est tout à fait possible.
Je ne pus disposer que d'environ 80 g. de produit
La déviation polarimétrique est très faible : $\alpha_D = -1° 50'$

l'odeur très forte ne rappelle en rien celle de la badiane de Chine.
L'essence fut agitée avec une solution aqueuse de potasse. Cette solution acidifiée abandonna une matière huileuse qui fut reprise par l'éther et distillée.
Elle passe à 240°–250°. Le résidu se prend en masse et montre des cristaux.
C'est une petite quantité d'acides gras mis en liberté dans la première distillation, par décomposition d'une petite quantité des corps gras.
Le produit 240–250° très peu abondant est vraisemblablement l'eugénol indiqué par M. Eykmann. Il en possède l'odeur, un peu vague en raison des impuretés. Je me suis borné à la vérifier par la réaction de la vanilline: j'ai chauffé avec quelques gouttes d'anhydride acétique, et j'ai oxydé l'acétyleugénol par le mélange chromique. En reprenant par l'éther, agitant cet éther avec du bisulfite de soude, puis saturant ce bisulfite par la potasse en excès, j'ai eu un précipité, peu abondant, il est vrai, mais dont l'odeur fine de vanille ne peut laisser aucun doute.
L'essence agitée avec la solution concentrée de bisulfite de soude, n'a donné aucun précipité. Il n'y a donc pas d'aldéhydes.
La recherche des éthers donne un résultat négatif.
La distillation fractionnée est laborieuse et donne un résultat forcément imparfait, vu l'impossibilité de se servir d'un appareil à boules.
On obtient deux groupes de substances: 1° de 150° à 180°; 2° de 220° à 280°.
La première portion est celle qui présente le plus d'intérêt en raison de quelques incertitudes laissées par M. Eykmann dans son travail.
La division a lieu comme l'indique le tableau suivant:

Temperat.	Deviat. l=5c	Poids	Temperature	Deviat. l=5cm	Poids
150 - 155	−0°30'	4 g	170 - 173	−2° 10'	2 g
155 - 160	− 42'	5	173 - 177	−2 42	5
160 - 165	−1° 6'	3.5	177 - 180	−3 10'	2.5
165 - 170	−1° 32'	4.5			

M. Eykmann a présenté un carbure, le shikimène bouillant à 170°; mais qu'il n'avait pas pu obtenir pur. Il lui restait toujours une différence de 5% occupée sans doute par de l'oxygène. De plus, il ne nous a pas dit si c'est un carbure mono ou bivalent. J'ai été assez heureux pour trancher ces questions.

En effet, si on pousse les rectifications, on voit la portion 165°-170° qui tout d'abord est la plus abondante, diminuer, tandis qu'augmentent les portions 155°-160° et 173°-177°. Ces dernières acquièrent une odeur camphrée manifeste qui fait songer de suite au cinéol (eucalyptol). J'ai traité les diverses portions 150° à 170° par un courant de gaz chlorhydrique sec. J'ai obtenu une absorption, et j'ai noté la formation de gouttelettes d'eau, ce qui concorde avec la présence d'eucalyptol. Le produit distillé dans le vide se fractionne en deux parties: l'une passant vers 100°, l'autre vers 135°. Chacune m'a donné par réfrigération, des cristaux que je n'ai pu isoler qu'en très petite quantité, mélanges de deux chlorhydrates étant liquides, mais suffisamment pour caractériser un monochlorhydrate fondant vers 125° et du dichlorhydrate fusible à 49°.

Les portions 170° à 177° ont été ensuite traitées pour la recherche de l'eucalyptol. L'analyse effectuée sur (173°-177°) on n'a pas d'indication. On trouve:

		théorie pour $C^{10}H^{18}O$
C	79.07	77.9
H	12.16	11.68
O	8.77	10.42

La séparation du cinéol par cristallisation n'est pas possible. Je me suis adressé à la réaction du brôme. Le liquide dilué dans 3 volumes d'éther de pétrole et refroidi dans un mélange de glace et de sel a été additionné goutte à goutte de brôme. J'ai obtenu le précipité rouge cinabre dont la seule formation est déjà caractéristique de la présence du cinéol. Ce précipité a été ~~lavé~~ isolé, essoré, et traité par le bisulfite de soude qui régénère l'eucalyptol. J'ai ainsi pu redistiller une petite quantité d'eucalyptol solidifiable par réfrigération.

La liqueur mère des cristaux de bromure agitée de même avec le bisulfite, a été distillée, et repasse en partie à 175° (je dis en partie parce que dans l'intervalle, il s'était fait un peu d'acide bromhydrique et un peu de bromhydrate de terpilène

Deux corps sont donc nettement caractérisés : un carbure térébenthénique et un terpane. 32

On peut discuter l'existence d'un carbure terpilénique, le dichlorhydrate obtenu, pouvant tout aussi bien provenir du terpane. Je n'avais pas suffisamment de produit pour instituer une séparation plus rigoureuse. Je n'en conclus pas moins à sa présence.

Ces carbures ont un très faible pouvoir rotatoire. On remarque que le pouvoir rotatoire s'accentue quand la température s'élève. Malheureusement les quantités diminuent au point d'empêcher l'observation. Mr Eykmann avait noté un maximum à 220°. Mes observations sont concordantes. Il doit y avoir là un corps très actif, mais en très petite quantité (un bornéol peut-être). J'ai en effet été frappé à certain moment par une odeur de moisi semblable à celle du bornéol. Mais je ne puis insister.

A 230°-235° on a une quantité de produit un peu plus notable. C'est le shikimol (safrol) de M. Eykmann. J'ai en effet obtenu par oxydation, des cristaux d'acide pipéronylique fusible à 228°.

Je dois cependant signaler que l'oxydation permanganique effectuée sur les portions 220°-230° m'ont donné un peu d'acide anisique fusible à 182°. Je ne crois donc pas qu'on puisse affirmer catégoriquement l'absence de l'anéthol dans cette essence.

Peut-être y a-t-il de l'estragol, qui donne également de l'acide anisique?

Il est de toute nécessité qu'il y ait un corps de la série anisique pour que je trouve l'acide.

Au-dessus, on a des produits polymérisés, notamment à 275°-280° un sesquiterpène sur lequel je n'insiste pas.

Après la distillation de l'essence, le résidu de la lixiviation à l'éther de pétrole était encore abondant. Demi fluide, grumeleux, il abandonne par essorage un corps gras solide assez analogue au beurre de muscades.

J'en ai saponifié une petite quantité qui m'a permis d'isoler un peu d'acide palmitique fusible à 62° et distillant sous pression réduite vers 250°.

Recherches particulières
sur quelques constituants des essences étudiées.

I Aldéhyde anisique

Il y a peu de chose à dire sur ce corps dont l'étude est à peu près complète.
Je n'ai trouvé nulle part les caractères de sa semi-carbazone, j'ai donc préparé ce dérivé.
Pour cela j'ai suivi le procédé de Baeyer:
Pesées de quantités équivalentes d'aldéhyde, de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de potasse; dissolution du chlorh. de semi-carbazide dans une très petite quantité d'eau, dans l'acétate de potasse dans de l'alcool; mélange de ces deux substances dissoutes, puis addition de l'aldéhyde avec assez d'alcool pour qu'il y ait dissolution parfaite; puis, après réaction, précipitation par l'eau.
Cette préparation des semicarbazones est assez capricieuse: très rapide pour certains corps, elle est pour d'autres très lente, et demande quelquefois plusieurs jours.
Pour l'aldéhyde anisique, la réaction se fait bien. La semicarbazone, modérément soluble dans l'alcool froid, se sépare très bien par précipitation aqueuse.
Redissoute dans l'alcool chaud, elle se dépose par refroidissement en petits cristaux fusibles à 162°.

II Acétone anisique

Ce corps a été indiqué pour la première fois comme produit naturel, constituant des huiles essentielles par M. Bouchardat et moi, dans notre étude de l'essence d'anis. Je l'ai retrouvé dans l'essence de fenouil et dans l'essence de badiane de Chine.
C'est un liquide mobile, bouillant à 263° sans décomposition.
Densité = 1,095. Son odeur rappelle un peu les amandes amères.
Elle se combine au bisulfite de soude en donnant un précipité cristallin. Elle s'oxyde d'elle-même à l'air libre, en donnant de l'acide acétique et de l'acide anisique. L'action du permanganate alcalin, faite doucement, donne le même résultat

Je n'ai pas pu obtenir d'acide acétone.

L'ensemble de ces caractères m'a fait lui assigner la formule de constitution

$$C^6H^4 \langle {OCH^3 \atop CH^2-CO-CH^3}$$

M.M. Gildemeister et Hoffmann (loc. cit) ont formulé les appréciations suivantes :

« Ces données douteuses, jointes à une analyse élémentaire mal concordante, nous font douter fortement de l'existence d'un corps de cette formule. »

Cette remarque est tout à fait injuste.

J'ai en effet donné comme résultats d'analyse

C 72,79 H 7,16 O 20

la théorie indique C 73,1 H 7.31 O 19,59

L'analyse élémentaire me paraît donc très concordante.

M.M. Schimmel (Avril 1896) avaient, après notre publication sur l'essence d'anis, indiqué comme probable la formule $C^6H^4 \langle {OCH^3 \atop CO-CH^2-CH^3}$ qui aurait identifié notre corps avec l'éthylanisylcétone que Wallach avait obtenu par l'action de l'alcool sodé sur le dibromanéthol. J'ai refait cette partie du travail de Wallach, j'obtiens le même corps que lui mais ce corps ne se combine pas au bisulfite. Il n'y a donc pas identité.

Le fait de se combiner au bisulfite, et de se scinder par oxydation quelque modérée qu'on la conduise, fixe la position du groupement CO.

Depuis, M. Béhal oxydant le parapseudopropénylanisol de synthèse par l'iode et l'oxyde de mercure, a obtenu la paraméthoxyphénylacétone, dont les propriétés concordent avec celles de l'acétone anisique.

J'ai fait l'oxime de mon produit, elle fond à 72°, point trouvé également par M. Béhal.

Enfin, une étude plus ancienne, que je n'ai connue que récemment avait été faite par M. Tœnnies[1] en 1888. Celui-ci traitant l'anéthol par l'acide nitreux obtient un dérivé nitrosé qui, par le chlorure d'acétyle donne un dérivé acétylé que la chaleur décompose en acide acétique et oxyme de la diacétone anisique. Cette oxime par réduction donne une amidoacétone qui par fixation d'hydrogène et perte d'ammoniaque laisse l'acétone $C^6H^4 \langle {OCH^3 \atop CH^2-CO-CH^3}$ bouillant à 264°

Le mécanisme de la nature est moins compliqué mais le produit est le même.

(1) Tœnnies (D. Chem. gess. 13. 1845 et 20. 2982
B. Soc. Chim 36. 284 et 46. 547)

J'ai préparé la semicarbazone de l'acétone anisique.
Elle se fait très facilement et précipite dès qu'on mélange l'acétone et les réactifs. Recristallisée dans l'alcool, c'est un beau corps pailleté fusible à 182°.
Il est à remarquer en passant que ce point de fusion coïncide avec celui de l'acide anisique. J'ai même cru tout d'abord à une impureté; j'ai délayé dans une solution de potasse, le point de fusion n'a pas varié.

III° Fenone.

La fenone ou fenchone est un camphre. Elle fut étudiée par Wallach. Sa réaction fondamentale est de donner par l'action de l'anhydride phosphorique, du métacymène, alors que le camphre donne du paracymène.
Les réactions sont analogues à celles du camphre ordinaire. Il y a parallélisme absolu. MM. Bouchardat et Lafont ont obtenu de la fenone de synthèse par l'oxydation de certains isobornéols formés par l'action des acides organiques sur le térébenthène et la saponification des éthers.
On peut considérer comme pure la fenone que j'ai retirée en quantité si considérable de l'essence de fenouil étranger.
Cristallisée à + 8° 5, elle possède un pouvoir rotatoire $\alpha_D = +63°\ 2'$
L'oxime se fait très facilement, fond à 161° et donne une déviation $\alpha_D = +53°\ 19'$.
J'ai essayé après d'autres auteurs la préparation de l'hydrazone, et comme eux, je n'ai obtenu que des produits liquides, se résinifiant, se décomposant à la distillation.
J'ai essayé la préparation de la semicarbazone. Après plusieurs jours de contact, je n'ai précipité qu'un produit liquide; ce liquide abandonné dans une capsule n'a pas donné de cristallisation.
Je me suis adressé à un autre ordre de réactions, que produit le camphre: l'action des phénols.
La réaction de la fenone avec les phénols est parfois assez énergique et s'accompagne d'un dégagement de chaleur; ce phénomène thermique n'est pas toujours facile à noter, car il est parfois nécessaire de chauffer le mélange pour amener la dissolution du phénol; dans certains cas j'ai observé des phénomènes très précis.
Action du Phénol ordinaire – le phénol ne se dissout pas très bien dans la fenone à froid. J'ai chauffé séparément à 60° dans un même bain du phénol et de la fenone, en proportions moléculaires, puis, j'ai

mélangé rapidement ; le thermomètre a passé brusquement de 60° à 70°
Le produit de la réaction est un liquide assez fluide, non cristallisable dans le chlorure de méthyle. Sous une épaisseur de 5 cm il donne une déviation polarimétrique de + 26°14'.

Une solution alcoolique de fenone, telle que le volume soit égal à celui de la phénofenone et que la quantité de fenone y contenue soit égale à celle entrée dans la combinaison, donne sous une épaisseur de 5 cm une déviation de + 20° 36'. Il y a donc eu augmentation du pouvoir rotatoire.
La phénofenone diluée dans son volume d'alcool, chauffée à 100° puis refroidie, donne sous 5 cm une déviation de + 12° ; la dilution au quart donne + 5° 40' ; il y avait donc bien combinaison, et cette combinaison se dissocie sous l'influence des dissolvants et d'autant plus que la dilution est plus grande.

Action des Naphtols —

Si dans une capsule on met la fenone, qu'on y plonge un thermomètre, la température étant 18°, qu'on y projette une quantité moléculaire équivalente de naphtol α pulvérisé, la température s'élève rapidement à 33°, en même temps que la masse devient excessivement dure.
Si on opère de même avec le naphtol β, la température de 18° passe à 11° par suite de la dissolution du naphtol, puis s'élève rapidement à 27° ; alors la masse s'épaissit, puis se solidifie.
Pour isoler la combinaison formée, apparemment cristallisée, il faut renoncer aux dissolvants usuels ; un essai au moyen d'éther benziné ne m'a donné que du naphtol, la fenone ayant été entraînée ; alors j'ai fait cristalliser mes produits dans un excès de fenone, et j'ai obtenu de superbes cristaux.

– L'α Naphtofenone se présente en cristaux blancs, aplatis, aciculaires
point de fusion = 51°

La β Naphtofenone constitue de gros prismes très bien mâclés fondant à 57°
Ces combinaisons sont très dissociables. Abandonnées à l'air elles perdent leur fenone, les cristaux deviennent opaques, et ne sont plus au bout d'un certain temps, constitués que par du naphtol pulvérulent ; c'est une véritable pseudomorphose

En raison de l'action décomposante des dissolvants, on ne peut pas indiquer de pouvoir rotatoire exact. Une dissolution alcoolique à 1/10e a donné une déviation de + 2°, et la déviation fut la même

pour les combinaisons dérivées des deux naphtols.
Chacun de ces composés agité avec une solution aqueuse de potasse abandonne son naphtol, tandis qu'une couche huileuse de fenone surnage.

Action du thymol — Le thymol se dissout dans la fenone sous l'action de la chaleur. Je n'ai pas eu d'indication thermométrique exacte. Le liquide formé est incristallisable; une épaisseur de 5cm donne au polarimètre une déviation de +19° 20'; une dilution de moitié abaisse la déviation à +8° 28'.

Action de la Résorcine — J'ai fait agir sur une molécule de résorcine, une, puis deux molécules de fenone. J'ai obtenu des liquides épais, non cristallisables. L'examen polarimétrique donne :

1° pour la résorcine monofenonée une déviation de +27°
Après dilution de moitié " " +11° 45'
2° pour la résorcine difenonée " " +31° 10'
Après dilution de moitié " " +14° 20'

J'ai encore essayé d'autres phénols:
- Le Gaïacol se dissout dans la fenone en produisant un abaissement de température de 15° environ, qui gêne toute observation relative à la chaleur de combinaison. Le liquide formé ne m'a pas donné de cristaux.
- L'Eugénol mêlé en proportions moléculaires avec la fenone ne donne lieu qu'à une très faible élévation de température: 2° environ. Le liquide donne sous 5cm une déviation polarimétrique de +17° 40'
et après dilution de moitié " " " " +8° 40'

Il semble ici que la dilution ne produise pas de décomposition. Une solution alcoolique contenant sous le même volume la même quantité de fenone donne une déviation de + 16° 30'. L'union du phénol et de la fenone a donc encore ici augmenté le pouvoir rotatoire.
En résumé, la concordance des faits ci-dessus permet d'établir les points suivants :
La fenone donne avec les phénols des combinaisons moléculaires. Ces combinaisons sont exothermiques. La réaction a pour effet d'élever le pouvoir rotatoire.
Les plus intéressantes de ces combinaisons sont les naphto-fenones, corps parfaitement cristallisés.

— Ne rentrant pas dans le cadre des réactions susdites, une autre se produit avec le chloral. Si on dissout en proportions moléculaires, du chloral dans de la fenone, on obtient un liquide sirupeux, qui, amorcé par quelques cristaux obtenus par réfrigération, se prend en masse. Cette masse, séchée entre des doubles de papier buvard à une température ne dépassant pas 15°, ne fond plus qu'à 25°-30°. Dissoute dans l'alcool au à 1/10e elle fournit une déviation polarimétrique de + 1° 50'

— Enfin, une autre propriété de la fenone, probablement d'ordre chimique, mais difficile à expliquer : la fenone dissout le fulmicoton.
Un mélange de 1 p de nitrocellulose et 2 parties de fenone se prend en une masse gélatiniforme. L'addition de fenone à l'alcool y permet la dissolution de la nitrocellulose, ce qui donne une sorte de collodion.

Conclusions. —

Des études successives que j'ai exposées au cours de ce travail, il n'y a pas de conclusion générale à tirer. Celle qui s'impose est que les huiles essentielles sont une suite de produits de composition très complexe, pouvant présenter souvent des analogies très-grandes, mais jamais de similitude.
Les classifier serait un leurre. Les essences que j'ai étudiées se rapprochent par l'anéthol, l'estragol et leurs hydrocarbures. La fenone différencie le fenouil, et la badiane s'éloigne de l'anis par le terpilénol. Enfin, la badiane du Japon pour laquelle on ne peut pas nier absolument la présence de composés anisiques, se détache par la présence du safrol, et surtout du cinéol qui en fait un trait d'union entre le genre anisique et les essences des Myrtacées.
En terminant, je suis heureux de pouvoir apporter quelque contribution à l'étude de l'acétone anisique, et de la fenone, déjà si connue.

E. Tardy